

Docket No. 247620US0CONT/ims

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshio KATSURO, et al.

GAU: 1742

SERIAL NO: 10/758,395

EXAMINER:

FILED: January 16, 2004

FOR: HIGH-PURITY QUARTZ POWDER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND GLASS MOLDING

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Serial Number PCT/JP02/07322, filed July 18, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
| | |

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-218997	July 19, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Corwin Paul Umbach

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 7 月 1 9 日
Date of Application:

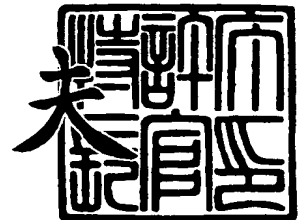
出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 2 1 8 9 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 2 1 8 9 9 7]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J07364

【提出日】 平成13年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明の名称】 高純度合成石英ガラス粉とその製造方法並びにガラス成型体

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 勝呂 芳雄

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 山原 圭二

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 山口 隆

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内

【氏名】 森 寛

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】** 高純度合成石英ガラス粉とその製造方法並びにガラス成型体**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 合成石英粉であって、室温の合成石英粉を $1200^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$ まで加熱する間に発生するガスにおいて、 CO が 50 マイクロリットル/g 以下で且つ、 CO_2 が 30 マイクロリットル/g 以下である合成石英粉。

【請求項 2】 合成石英粉がゾルゲル法により製造されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の合成石英粉。

【請求項 3】 アルコキシシラン類を加水分解して得られるシリカゲルを $40^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度条件下でヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる合成石英粉の製造方法。

【請求項 4】 ヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる前又は後に、シリカゲルを 1000°C 以上の温度条件下で $10 \sim 50$ 時間、酸素含有雰囲気中で加熱処理することを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 または 2 に記載の合成石英粉を熔融し成型して得られることを特徴とするガラス成型体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は高純度かつ高品質な合成石英粉、及び該粉体を熔融してなる泡が極めて少ないガラス成形体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、光通信分野、半導体産業等に使用されるガラス製品については、非常に高い品質が要求されており、その純度に関しては厳しい管理がなされている。このような高純度ガラスは主に、①天然石英を粉砕して得た砂状の天然石英粉（いわゆる sand と称される。）を原料とする方法が知られているが、更に高純度のガラスを望む場合には、②四塩化珪素を酸水素炎中で分解して発生したヒュームを基材に付着・成長させて得られたヒュームの塊を用いる酸水素炎法、③金属

アルコキシド等の有機金属化合物を原料として得られるゲルを用いる、いわゆるゾルゲル法による合成石英粉の製造方法等が挙げられる。

【0 0 0 3】

しかしながら、これらいずれの方法にも一長一短があった。例えば①の方法では天然石英粉を原料とするので、本質的にはアルミニウム、鉄などの金属元素が石英粒子内部に含有されており、酸洗浄等の精製を繰り返しても製品となる石英粉中の不純物濃度を 1 0 p p b 以下とする高純度化は困難である。また②の方法では高純度化は計れるものの、工業的に見合う程度に低コストでの生産は困難であり、量産化に到っていない。

【0 0 0 4】

一方③の方法では、ゾルゲル法は量産化できるものの、原料、中間体、製品は製造装置に接触せざるを得ず、装置との接触によって不純物が混入するという不具合があった。特に、原料である有機金属化合物とアルコキシド、及び水との反応により生成する粒子（ゾル、ゲル）やウェットゲルは、装置内壁に接触し、付着、剥離、脱落を繰り返す課程で製品中に異常粒子（スケーリング物）を混入する。スケーリング物の発生する装置としては、反応器、粉碎器、乾燥機、配管部等の、少なくとも反応液やウェットゲル、またはドライゲルに接触する部分を擁する合成石英製造に用いる一連の装置やこれらの個別装置が挙げられる。またこのスケーリング物を製品から分離、除去することは、大変困難であった。

【0 0 0 5】

そしてゲルを焼成して合成石英粉を製造する際に、このようなスケーリング物はカーボン成分となる。カーボン成分は凝集して黒点異物となって製品中に生成する。また合成石英粉を溶融しガラス成型体とする際に、このカーボン成分が分解してガスとなり、これが気泡としてガラス成型品中に形成されてしまい、ガラス成型品の品質を著しく悪化させることが知られていた。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

この解決方法としては例えば、ゾルゲル反応により得られる合成石英粉の粉体中の黒点粒子個数を 5 個／5 0 g 以下とすることが知られている（特開平 8 - 1

88411号公報)。また同公報には、この合成石英粉を熔融して得られるガラス成型体においては、従来のものよりも泡の発生が少ないとの記載もある。

【0007】

しかしながら最近の光通信分野、半導体産業等に使用されるガラス製品への品質要求は更に厳しくなっており、このような従来の技術で成し得た以上に、更に泡発生を低レベルに抑制する合成石英粉の開発が望まれていた。

またゾルゲル法による合成石英粉の高純度化に於いては別の方法も知られている。これは、製造装置との接触により混入すると思しきスクレーリング物の製品への混入量低減と、混入したスクレーリング物による未燃カーボンが残留しないように、焼成過程で空気の供給を充分に行うほうほうである。これによってガラス成型体中の気泡を低減出来ることが知られていたが、しかしこの方法でも近年の高純度化の要求を満足するものではなく、更に高度に泡の発生を抑制する合成石英粉の提供が望まれていた。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決すべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、合成石英粉、特にゾルゲル反応により製造される合成石英粉において、室温の合成石英粉を1200℃±100℃まで加熱する間に発生するガスにおいてCOが50マイクロリットル/g以下でかつCO₂が30マイクロリットル/g以下である際に、目的とする高純度の合成石英粉となることを見出した。さらにこの合成石英粉を熔融することによって、気泡が極めて少ないガラス成型体を得られることを見出した。

【0009】

またこの合成石英粉は、アルコキシシラン類を加水分解して得られるシリカゲルを400℃～1300℃の温度条件下でヘリウム及び／又は水素ガスと接触させることで得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明の要旨は、合成石英粉であって、室温の合成石英粉を1200℃±100℃まで加熱する間に発生するガスにおいて、COが50マイクロリットル/g以下でCO₂が30マイクロリットル/g以下である合成石英粉に存する。

1200℃の温度で加熱したときの発生ガスのうち、COが50マイクロリットル/g以下かつCO₂が30マイクロリットル/g以下である合成石英粉、特に好ましくはゾルゲル法により製造された合成石英粉に存する。

【0010】

また本発明の今ひとつの要旨は、アルコキシシラン類を加水分解して得られるシリカゲルを400℃～1300℃の温度条件下でヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる合成石英粉の製造方法に存する。

さらに本発明の別の要旨は、合成石英粉を室温から1200℃±100℃まで加熱する間に発生するガスにおいて、COが50マイクロリットル/g以下でCO₂が30マイクロリットル/g以下である合成石英粉を溶融し成型して得られるガラス成型体に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の合成石英粉は、室温から1200℃±100℃まで加熱したときに発生する総ガス量のうち、COが50マイクロリットル/g以下でかつ、CO₂が30マイクロリットル/g以下の高純度合成石英ガラス粉である。

【0012】

合成石英粉を加熱することによって発生するガスを定量する方法は、一般的に知られている任意の方法を用いることが出来る。中でも非常に微量な生成ガスをとらえられ、かつ高温条件で分析可能であることが好ましいので、例えばTPD-MS (Temperature Programmed Desorption-Mass Spectroscopy) 法等を用いるのが好ましい。

【0013】

本発明の合成石英粉は、合成石英粉を室温から1200℃±100℃、つまり1100℃～1300℃まで加熱した際に発生する総ガス量において、COが50マイクロリットル/g以下でかつ、CO₂が30マイクロリットル/g以下であることが特徴である。この加熱到達温度は1000℃～1300℃、好ましくは1100℃～1250℃、更に好ましくは1200℃である。この温度条件は

合成石英粉の粉体が焼結せず、最大限のガス発生量が得られる点で好ましい。

【0014】

また本発明に於いては、合成石英粉が室温から加熱到達温度となる迄に要する時間（昇温速度）が短い程良い。具体的には10分以内、好ましくは5分以内に加熱到達温度となることが好ましい。この様に急速に加熱し、合成石英粉から発生するガスを定量することで、安定した結果が得られるので好ましい。昇温速度が長すぎると、測定結果が振れることがある。

【0015】

本発明の合成石英粉の製造方法は任意であるが、中でもゾルゲル法によって製造することが好ましい。特に、アルコキシシラン類の加水分解で得られるシリカゲルを、400℃～1300℃の温度でヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる製造方法により、製造することが好ましい。

ヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる温度は、好ましくは600℃～1300℃、特に800℃～1300℃であることが好ましい。

【0016】

また接触させるガスであるヘリウム及び／又は水素ガスにおいては、中でも4%以下の水素を含むヘリウム・水素の混合ガスが好ましく、特に純ヘリウムガスと接触させることが好ましい。ヘリウム及び／又は水素ガスとの接触方法は任意であり、例えば合成石英粉体中に通気させたり、容器中に粉体とガスとを閉じこめて常圧もしくは加圧で保持する方法等が挙げられる。

【0017】

またゾルゲル法による合成石英粉の製造工程における、このヘリウム及び／又は水素ガスとの接触タイミングは任意であるが、例えば一度室温まで冷却された製品を再加熱して行ってもよいし、ドライゲルの製品化プロセスの焼成工程において、その一部又は全部をヘリウム及び／又は水素ガス雰囲気下にて行ってもよい。また焼成して製品となった合成石英粉を再加熱処理するときに、これをヘリウム及び／又は水素ガスと接触させてもよい。

【0018】

中でもシリカゲルをヘリウム及び／又は水素ガスと接触させる前又は後に、1

000℃以上で10～50時間、酸素含有雰囲気中で加熱処理することが好ましい。この際の加熱温度は、好ましくはガラス化温度以上であって、中でも1200℃以上であることが好ましい。またこの温度下での加熱処理時間は、好ましくは20～40時間、特に好ましくは25～35時間である。

【0019】

酸素を含む雰囲気中での加熱処理方法としては例えば、乾燥空気を流通させながら加熱処理を行う方法が挙げられる。加熱処理温度に到達するまでの時間（昇温速度）は任意だが、一般的には50～200℃/hr、好ましくは70～150℃/hrである。

上述したシリカゲルに対する酸素含有雰囲気中での加熱処理と、400℃～1300℃でのヘリウム及び／又は水素ガスとの接触処理の順番は任意であるが、酸素含有雰囲気中での加熱処理を行った後に、ヘリウム及び／又は水素ガスとの接触処理を行うのが好ましい。

【0020】

またこの二つの処理を、複数回に分けて交互に行ってもよい。例えば、ゾルゲル法によって得られたシリカゲルを乾燥空気流通下で800℃前後まで加熱し、次いで乾燥空気に代えてヘリウム及び／又は水素ガスの流通下で加熱到達温度（例えば1200℃前後）まで加熱する。そして到達温度条件下での全加熱処理時間のうち前半の10～50%経過した後に再び乾燥空気に切り替えて到達温度条件下での全加熱処理を行う。そして加熱終了またはその直前に再度ヘリウム及び／又は水素ガスに切り替える。尚、その後にもう一度乾燥空気に切り替えてもよい。

【0021】

この様にして得られた合成石英粉において、到達加熱温度1200℃±100℃まで加熱する間に発生するガス量におけるCOやCO₂発生が抑制されている理由は不明であるが、ヘリウムや水素などのサイズの小さい分子は、石英粒子中に十分溶解しかつ拡散速度も大きく、特に粒子内の拡散が不利なCOやCO₂等の分子サイズが大きいガスを、粒子から追い出すことによる為と考えられる。

【0022】

本発明の合成石英粉をゾルゲル法で製造する際には、上述の通り、アルコキシシラン類の加水分解で得られるシリカゲルを400℃～1300℃の温度でヘリウム及び／又は水素ガスと接触させれば、その他の製造条件は適宜選択すればよい。

例えば具体的には、反応器にアルコキシシランと高純水とを仕込み、アルコキシシランに対する純水の量を当量から10倍当量仕込み、ゾルゲル反応を行う。その後、反応生成物を粉碎、乾燥してシリカ前駆体であるドライゲルを得る。アルコキシシラン類としてはテトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等、加水分解縮重合反応によりアルコキシシランオリゴマーが得られるものであればよく、任意のアルコキシシランを用いることが出来る。中でもテトラアルコキシシラン類が好ましく、特にテトラメトキシシランが好ましい。

【0023】

またこの加水分解縮合反応の際、溶媒として水と相溶性のあるアルコール類やエーテル類などの有機溶媒を混合してもよい。また更に、この反応を促進する方法として、酸やアルカリ等の触媒を用いてもよく、中でも金属を含まない触媒が好ましく、一般には有機酸やアンモニア水などが好ましい。

加水分解生成物のゲル化を制御するために、反応容器を加熱若しくは冷却してもよい。この反応によって得られるウェットゲルは、粉碎により任意の粒度に調整される。ここでの粉碎の粒度分布が、最終製品である合成石英粉の粒度分布を支配する。目的とする製品の粒度分布から、乾燥、焼成による粒子の収縮分を考慮して、ウェットゲルの最適粒度を決めることが重要である。乾燥後のシリカゲル（ドライゲル）の平均粒径は通常50～1000 μ m、好ましくは90～600 μ mである。ゲルの乾燥の程度は、水含有量で、通常1～30重量%であり、通常減圧下あるいは不活性ガス雰囲気中で100～200℃に加熱することによって行われる。

【0024】

このように製造したドライゲルは通常、更に400℃～1250℃の領域で温度変化させ、通常10～100時間焼成を行い、無孔化させて高純度合成石英粉とする。

また本発明においては、ガラス成型体の気泡発生状況を確認するため、熔融試験を行った。石英粉の熔融は、酸水素炎による熔融法、すなわちベルヌーイ法によって行われ、作成されたインゴット中の泡の数を数えて、泡発生傾向を比較することができる。

【0025】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

攪拌槽にテトラメトキシシランとこれに対して5倍当量の水を仕込み、30℃の温度で1時間攪拌して、加水分解反応によって均一なゾル溶液を得た。さらにこれを塩化ビニル製のバットに移し、5時間放置してゲル化させた。このゲルを140℃の真空乾燥機を用いて12時間乾燥した後、100～500 μm の粒径に粒度調整を行った。

【0026】

このようにして得られたドライゲル粉末1kgを石英ガラス製の蓋付き容器に仕込み、電気炉内にセットし、蓋にあけた穴からガス吹き込みノズルを挿入して乾燥空気を流通しながら、100℃/hrの昇温速度で1200℃へ昇温し、1200℃で30時間保持することによって焼成し、乾燥空気は粉体が十分に冷却するまで流通を続け、合成石英粉を得た。

【0027】

得られた高純度合成石英粉500gを石英ガラス製の蓋付き容器に仕込み、電気炉内にセットし、蓋にあけた穴からガス吹き込みノズルを挿入してヘリウムガスを流通しながら、400℃/hrの昇温速度で1200℃へ昇温し、1200℃で10時間保持することによって焼成を行った。ヘリウムガスは粉体が十分に冷却するまで流通を続けた。

【0028】

この様にして得られた、ヘリウムガス処理合成石英粉のうち0.3gを、予め十分空焼きした白金ボートにとり、内径10mmの予め十分真空空焼きされた石

英管にセットした。サンプルを予備排気後、マススペクトロメーターと直結して 1 時間以上排気して十分にバックグラウンドを下げた。赤外線加熱炉によって急速 (10 分以内に 1200℃ に到達) に石英管及びサンプルを加熱し、1200℃ に達するまでに発生したガス成分をマススペクトルによりモニターした。尚、1200℃ に達するまでに発生するガス量は、白金ボートだけをセットした空試験値を差し引いて求めた。

【0029】

シュウ酸カルシウムによって作られた検量線を利用し、CO 及び CO₂ のガス発生量を定量したところ、CO が 11 μ l/g、CO₂ が 5 μ l/g であった。

更にこの合成石英粉末を用いて、酸水素炎によるベルヌーイ法溶融装置を用いて直径 12 mm 高さ 60 mm のインゴットを作成した。このインゴットに対して、暗室内にて懐中電灯を照射し、ルーペを通して気泡の数を目視で観察した結果、気泡の数は、僅か 3 個であった。

比較例 1

実施例 1 と同様の方法にて得られた合成石英粉 (ヘリウムガス処理はしていないもの) について、実施例 1 と同様の方法で CO、CO₂ の発生量を定量したところ、CO が 62 μ l/g、CO₂ が 34 μ l/g であった。

【0030】

更にこの合成石英粉を用いて実施例 1 と同様にインゴットを作成し、暗室内で懐中電灯を照射し気泡の数を観察した結果、気泡の数は 42 個であった。

【0031】

【発明の効果】

本発明により、溶融時、泡の発生が少ない高品質な合成石英粉及びガラス成形体を得ることが出来る。

本発明の合成石英粉を溶融し得られたガラス成形体は、極めて気泡が少ない、高品質のものとなる。この理由は凡そ次のように考える。

【0032】

混入したスケーリング (異常粒子) から炭素成分を除去するため、空気の流通を十分に行ったり、酸素濃度を管理したりすることで、燃焼を促進して黒点化を

抑制することは従来の技術でもある程度可能であった。しかしながら、完全に炭化して明らかな黒点とはならなくても、部分的に炭素成分が寄せ集まったクラスター状の炭素化合物集合体が、石英粉中に残留する可能性がある。また、炭素成分の濃度が高くなっているこのような異常粒子中の炭素は合成石英中のシリカ骨格のシリコン原子と置換して骨格に組み込まれることも知られており、一度骨格に組み込まれてしまった炭素はなかなか除きにくいことが予想される。石英粉のガラス化には通常 1700℃以上高温が必要とされ、その温度よりも低温で製造される合成石英粉に炭素成分があらかじめ残留すると、高温熔融時にCOまたはCO₂等の形でガラス成形体中に泡を発生するものと考えられる。石英粉粒子から放出されるCOやCO₂等のガスは製品中のスケーリング物に含まれる炭素成分と強く関係していると考えられ、高温加熱時の合成石英粉から発生するCOやCO₂が少ないものは、粉体のスケーリング物中の炭素成分が少なく、熔融してガラス成形体を得るときに泡の発生が抑えられるものと考えられる。

【書類名】 要約書

【要約】 高純度合成石英ガラス粉とその製造方法並びにガラス成型体

【課題】

【解決手段】 合成石英粉、好ましくはゾルゲル法により得られる合成石英粉であって、室温の合成石英粉を $1200^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$ まで加熱する間に発生するガスにおいて、CO が 50 マイクロリットル/g 以下で且つ CO_2 が 30 マイクロリットル/g 以下である合成石英粉。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 2 1 8 9 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社